

# ÜBER DIE GRUNDPRINZIPIEN EINER ZEITGEMÄSSEN SYSTEMATIK DES MINERALREICHS.

## I. TEIL

K. I. SZTRÓKAY

Mineralogisches Institut, Eötvös Universität, Budapest.  
(Eingegangen dem 14. September, 1961)

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Anreicherung der mineralogischen Kenntnisse führte zur Erweiterung der Prinzipien der Systematik. Zur Ausgestaltung eines modernen Systems erweisen sich komplexe Grundprinzipien als am zweckmässigsten. Solche ergeben sich aus der Verknüpfung der geochemischen und kristallchemischen Forschungsergebnisse. Die rationelle Grundlage ist das Anionenprinzip der Geochemie; daraus ausgehend soll das System vor allem die Ionisierung bzw. den Grad der Ionisation, den wachsenden Anteil der Anionen ausdrücken. Der Grad der Ionisierung, die Regelmässigkeit, auf welcher die Reihenfolge der Mineralausscheidungen beruht, kann auch numerisch recht gut erfasst werden. Durch das wachsende Verhältnis der Anionen nehmen die Abstände der Atomkerne zu, folglich muss auch das Molvolum zunehmen. Das Volum der elementaren Gitterzelle lässt sich mit dem Raumanspruch der in der Zelle befindlichen, Atome der Zahl  $Z$  vergleichen. Die kubische Berechnungsart kann dabei fortfallen, und man kann ganz einfach das Molvolum ( $M_v$ ) in Grammatomwerten den Radii von  $\text{cm} \cdot 10^{-8}$  Grössenordnung gegenüberstellen. Der neue Verhältniswert – Molvolum durch Summe der Radii der in der Verbindung teilnehmenden Atome – ist selbstredend ein empfindlicher Kennwert der Veränderungen der Packung, sowie der Veränderung des Verhältnisses der Anionen infolge der Zunahme des Ionisationsgrades. Er ist folglich geeignet zur Näherung der Ausscheidungsfolge einer Mineralvergesellschaftung und ein nützlicher Wegweiser der Systematisierung.

\* \* \*

### Einleitung

Die Kenntnis der mannigfaltigen kristallinen Verbindungen die in der Natur vorkommen, ist ein umfangreiches Feld menschlichen Wissens. Eine Übersicht über diesen Gegenstand und die notwendige Festhaltung dieses Wissens kann nur durch eine geeignete Ordnung und Gruppierung der Kenntnisse, d. h. durch eine zweckmässige Systematisierung erreicht werden. Die Systematik erfuhr im Laufe der Entwicklung der Mineralogie, der Gewinnung Kenntnisse und ihrer Bewertung eine mehrstufige Entwicklung. In der letzter Phase dieser Entwicklung, als der Mensch mittels seiner modernen Geräte einen immer tieferen Einblick in die Gesetze der Physik fester Körper und deren Aufbau gewann, und immer gründlicher die chemischen, genetischen und strukturellen Wechselwirkungen erkannte, derenzufolge das Mineral als kristalline Phase entsteht, kamen auch in unserer wissenschaftlichen Anschauungsweise tiefgreifende Veränderungen zustande. Anstelle der beschreibenden und angabensammelnden Tätigkeit der früheren Wissenschaft stellt

sich uns heute die Deutung der genetischen Prozesse, die Erforschung der Zusammenhänge als Ziel. Dementsprechend haben sich auch die Grundprinzipien, auf welche die Systematik bauen muss, allmählich modifiziert bzw. erweitert, denn nur in dieser Weise kann das Bild, in dessen Rahmen alle natürlichen Verbindungen mitsamt ihrer genetischer und chemischer Zusammenhänge eingefügt werden sollen, übersichtlicher gestaltet werden. Mit anderen Worten, hat die Entwicklung dahingeführt, dass nunmehr eine Systematik nur auf komplexen Grundlagen denkbar ist. Es sind möglichst breitrahmige synthetische Grundprinzipien erforderlich, um sowohl die grosszügigen Zusammenhänge, als auch die engeren „verwandtschaftlichen“ Verknüpfungen entsprechend darstellen zu können.

In dieser Hinsicht kommt der Geochemie, die sich in den letzten Jahrzehnten zu einer umfassenden pragmatischen Wissenschaft der ganzen Erde entfaltete, eine wegweisende Rolle zu. Die Geochemie beruht auf einer breiten Grundlage mineralogischer Kenntnisse, nimmt in der Erforschung der kausalen Zusammenhänge der stofflichen Welt einen wichtigen Platz ein, und trägt bedeutend zur Erkenntnis und Klärung von Zusammenhängen höherer Ordnung bei. Die Verflechtung dieser Wissenschaften erfordert es, dass das System der Minerale sich einfügt in jene dynamische Übersicht, die die Geochemie über die stoffliche Aufbauung der Erde und deren Veränderungen uns vorzeichnet. — Der zweite entscheidende Faktor ist die Gesamtheit, der von der Kristallchemie umfassten Kenntnisse. Da die stoffliche Aufbauung und die Struktur einer mineralischen Substanz die primären Träger ihrer kennzeichnenden chemischen, physikalischen und morphologischen Eigenschaften sind, ist der zweite Grundpfeiler der zeitgemässen Systematik die Kristallchemie im weiteren Sinne. Wenn wir also sowohl die immer reichlicheren Wegweisungen der Geochemie, als auch die Ergebnisse der Kristallchemie vor Augen halten, so können wir das Kriterium anstreben, dass die Systematik in ihren Einzelheiten und als ganzes die natürliche, den strukturellen und materiellen Gegebenheiten entsprechende Reihenfolge der Minerale zum Ausdruck bringen soll. Das kann, wie durch frühere Bestrebungen bzw. Lösungen bewiesen, weder auf einer rein chemischen, noch auf einer streng und daher doch etwas zu starr genetischen Grundlage erreicht werden. Im wesentlichen kann daher der Weg, auf welchem die zeitgemässe mineralogische Systematik und Synthese am besten angenähert werden kann in einer entsprechenden Vereinigung der bisherigen Tendenzen angegeben werden.

Die soeben erwähnte Suche nach komplexen Grundlagen, sowie die Verknüpfung geochemischer und kristallchemischer Kenntnisse hat bedeutende Vorfahren und Wegweiser zu vermerken. Als ein bescheidener Versuch in dieser Richtung kann die Gliederung kurzgefassten Lehrbuch von W. Schmidt und E. B a i e r (1935) angesprochen werden. Obzwar diese keinesfalls als ein nach wohlbedachten Richtlinien entwickeltes System angesehen werden kann, richtet sie sich doch bereits nach neuen Gesichtspunkten, besonders was die Gruppierung und Einfügung der Oxyd-Hydroxyde und auch die Reihenfolge der „Salze der Oxy Säuren“ und die beigegebene kristallchemische Begründung anbelangt, welche allen übrigen, zur gleichen Zeit erschienenen Systematisierungen wesentlich voreilten.

Gleichfalls nach neuen und zeitgemässen Grundprinzipien hat E. S z á d e c z k y - K a r d o s s das System des Mineralreichs in seinem 1950 auf unga-



rische Sprache erschienenen Lehrbrief-Manuskript umgearbeitet. Seine Zusammenstellung war eher eine Skizze, die notwendigerweise auf eine eingehendere Begründung oder Erklärung verzichten musste, enthielt jedoch auch schon in dieser Form Wegweisungen, besonders die Aufstellung und Gliederung der Klassen, betreffend die zu meiner eigenen Arbeit eine willkommene Hilfe leisteten.

Ich möchte hier eine Mitteilung von I. Kostow (8) erwähnen, — welche ich zwar nur nachträglich zur Kenntnis nahm — in welcher dieser Verfasser 1954 gleichfalls die zeitgemässe Anwendung der vereinten geochemischen und kristallchemischen Grundprinzipien behandelte, auch die von ihm vorgeschlagene Klassifikation ist in manchen Zügen mit dem meinen verwandt. Jedoch bestehen im Grundgerüst sowie in Art und Einzelheiten der Systematik schon recht wesentliche Unterschiede.

Obwohl hier kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird, soll doch die 1953 aufgestellte Einteilung von D. P. Grigorjew und N. A. Smolianinow erwähnt werden, welche die folgenden Hauptklassen angibt: *A. Elemente, B. Schwefelhaltige (Sulfid) Verbindungen, C. Oxygenhaltige Verbindungen, D. Fluorhaltige Verbindungen, E. Chloride, K. Mineralische Brennstoffe.* Hierin sind zwei Gesichtspunkte bemerkenswert. Der eine ist das System der oxygenhaltigen Minerale innerhalb der Hauptgruppe C (Oxyde, Silikate, Phosphate, Wolframate, Molybdate, Chromate, Sulfate, Borate, Karbonate, Nitrate); der andere ist die Verlegung der Chloride nach hinten. Beide drücken ein Streben nach Modernität aus.

Bevor wir unsere neue Grundprinzipien und die Abänderungen der bisherigen Systematik besprechen wollten, möchten wir auch auf das aktuelle Problem des Begriffes der Mineralart hinweisen. Die grundlegende Einheit der Systematik ist die Art oder Species: deren Abgrenzung, bzw. die Definition ihrer Selbständigkeit übt einen wesentlichen Einfluss auf die ganze Struktur des Systems aus und kann eine entsprechende Abänderung desselben erfordern. Mit diesem Problem habe ich mich in einem früheren Aufsatz (19) eingehender befasst.

## 2. Die Grundzüge des Systems

Eine der neuartigen Bestrebungen der vorangehenden Systeme ging auf die Einführung der sog. genetischen Grundgliederung hinaus. Die Vorläufer dieser Idee waren, nach der Initiative von A. de Lapparent (1884), Linck-Jung (1935) und Angel-Scharizer (1932). Gleichsam als Fortsetzung des letzteren Systems kam ein der modernsten genetischen System zustande, dasjenige von F. Machatschki, mitgeteilt 1953 im Werke „Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage“. Ohne um auf eine eingehendere Analyse dieses Systems einzugehen wollen, möchte ich nur hervorheben, dass es bedeutende didaktische Vorteile hat, u. a. die Vermeidung einer jeden Gebundenheit, indem allein die genetische Reihenfolge dargestellt wird. Jedoch führt dieser Umstand in den Einzelheiten zu zahlreichen Inkonssequenzen und zur Vernachlässigung wichtiger kristallchemischer Zusammenhänge. Ein weiteres Kennzeichen dieser Lösung ist, dass trotz allem Bestreben auf „Natürlichkeit“ dieses rein genetische System nicht umfassend genug ist,

da es eine die ganze Erde als materielle Einheit überblickende Anschauung vermisst. Der Verfasser setzte sich eben nur die oberflächlichen, oder wenigstens oberflächennahen Gesteins- und Mineralvergesellschaftungen und die Verfolgung deren Schicksale zum Ziel. Es blieb also aus der Erörterung die Verteilung der Elemente auf der Erde fort, sowie auch die Vorführung der wichtigeren Gesetze der Geochemie; auch die Beziehungen zwischen Kristallchemie und Geochemie sind nicht genügend betont worden.

In den soeben geschilderten Gedankengängen habe ich gleichzeitig all die wesentlichen Forderungen umrissen, die als Grundprinzipien vor mir schwebten, als ich im ersten Schritt das Gerüst des neuen Systems zu konstruieren anging.

Es scheint mir am vorteilhaftesten, diesen Ziel unter Beibehaltung der schon von altersher üblichen systematischen (Anionen-)Klassen anzunähern. Diese umzuwerfen ist schon deshalb unbegründet, weil sie nach meinen diesbezüglichen Untersuchungen durch keine gleichwertigen eindeutigen Kategorien ersetzt werden können, zumal die geochemischen Forschungen doch bewiesen haben, dass unsere ganze Anschauung eben die Rolle der Anionen als Grundlage wählen muss. Wir wollen uns hier auf die Gültigkeit der Ionisations- und Valenzregel berufen (17) sowie darauf, dass in Abhängigkeit von derselben die Bildung geordneter Gitterstrukturen in erster Reihe auf der grossen Elektronenaustauschfähigkeit der Anionen — vor allem von Sauerstoff und Schwefel — und an ihrer damit verbundenen grossen Volumveränderlichkeit beruht. Folglich wird in einem gegebenen Temperatur- und Druckintervall der Anionengehalt des Systems durch den Ionisationsgrad letzteres jedoch durch den erzwungenen Elektronenaustausch bestimmt. Folglich werden die im festen Aggregatzustand befindlichen Elementarvergesellschaftungen der Geophasen nicht durch die Kationen bestimmt, sondern vielmehr durch deren Ionisation, wass jedoch durchwegs von der Art der zugegebenen Anionen abhängt. Die Gültigkeit dieser grundlegenden Gesetzmässigkeit habe ich bereits früher durch die kristallchemischen Behauptung formuliert, dass das Grundskelett der Kristallstruktur und der Hauptträger der mineralischen Eigenschaften eben das Anionengerüst ist.

Die Kristallstrukturen sind in der Mehrzahl ionische (oder überwiegend ionische) Verbindungen, und die Eigenarten dieser Strukturen sind in erster Reihe von der Stabilität und Packung des Anionengerüsts abhängig. In dieser Beziehung hat das Kation eine ausgesprochen zweitrangige Rolle. Sein Austausch geht, sowohl qualitativ als auch quantitativ — in Anpassung auf die Hohlräume eines gegebenen Anionengerüsts — gitterenergetisch recht leicht vor sich; die derartigen Austauscherscheinungen sind ziemlich allgemein. Alldas lässt sich auch so ausdrücken, dass der Kationengehalt viel eher ein Ausdruck der Konzentrationsverhältnisse der gegebenen Geophase ist als ein bestimmender Faktor der Gitterstruktur.\*

Ich habe bereits in einem früheren Aufsatz dargelegt (19), dass in einer zeitgemässen Anschauung der Gittertyp als kennzeichnendes Merkmal der Mineralart angesehen werden soll. Durch die obigen Ausführungen wird diese

\* Diese kristallchemisch-genetische Wertung wird nicht berührt durch die Stellungnahme von H. Schneiderhöhn (15), wer die Rolle der chemischen Konzentrationen ausschliesslich auf die postmagmatische (pneumatolytische und hydrothermale) Phasen zu beschränken wünscht.



Auffassung noch weitergehend bekräftigt, da gittertopologisch der Gittertyp ja nichts anderes ist, als eine gegebene geometrische Variante der Anionenpackung. (In dieser Anschauung spielen nun die Kationen nur in der Zustandebringung oder Unterscheidung etwaiger Untertypen eine Rolle.) So erhalten die grössten und die kleinsten Bausteine des Systems eine gemeinsame Basis, die seit langem übliche Grundgliederung sich verschmilzt in Einklang mit der neuen Definition der Mineralart in eine einheitliche Anschauung, derart dass dadurch das „Anionenprinzip“ zur rationalen Grundlage unserer ganzen Systematik wird.

### 3. Die Reihenfolge der systematischen Haupt-Kategorien

Wir müssen die Phänomene der Mineralbildung und ihre Verknüpfung in eine womöglich einheitlich gerichtete Reihenfolge ordnen. Die ineinander verflochtenen Phasen, die verschiedenen Stufen der Bildungsumstände und Vergesellschaftungen, stellen je ein Motiv der Entwicklung dar. Folglich soll die Systematik vor allem eine solche grundlegende Gliederung verfolgen, die diese Bildungsstufen erfasst und über eine allgemeine Übersicht hinaus auch zur Darstellung der geochemisch-kristallchemischen Beziehungen als Grundlage dienen kann.

Die geochemische Rahmenregel der Mineralgenese ist durch E. Szádeczky-Kardoss (17) im folgenden formuliert worden: „Die Erde ist ein System mit nach aussen hin zunehmender Ionisation, dessen einzelne Geosphären bzw. Geophasen unter den gegebenen Ionisationszuständen der durch die minimale freie Energie ausgezeichneten chemischen und mineralischen Zusammensetzung zustreben“. Folglich stellt die Verkettung der unter der Wechselwirkung aller geochemischer Faktoren entstehenden Elementar bzw. Mineralassoziationen ein System dar, in welchem von den nicht-ionischen Elementenverknüpfungen (Nullzustand) ausgehend Bindungen von immer grösserem Ionisationsgrad vorkommen. In den derart entstehenden Paragenesen nimmt der Anteil der Anionen ständig zu, bis er allmählich die Oberhand erlangt. Nach den anfänglichen metallischen (bzw. kovalenten) Verbindungen treten auf der Stufe geringerer Ionisation zuerst halbmetallische Bindungen auf, dann werden im immer kräftiger ionisierten System die ausgesprochen heteropolaren Bindungen vorherrschend. Demzufolge kommt es immer häufiger zur Verbindung voneinander verschiedener, ja endlich sogar schroff gegensätzlicher Elemente in Kristallgittern, d. h. zur Bildung extrem ionischer (salzartiger) Minerale.

Die aufgezeichnete Rahmenregel, die im wesentlichen die Quintessenz geochemischer Geschehnisse darstellt, drückt im Grunde genommen dasselbe aus, wie das weiter oben erwähnte allgemeine Anionenprinzip, jedoch kommt in der einen die eher statische kristallchemische Anschauungsweise als Prinzip der Mineral kategorien und ihrer Beziehungen zum Ausdruck, wogegen das andere in der Ausdrucksweise der mehr dynamischen Geochemie auch die Reihenfolge der Minerale angibt und dadurch zum eindeutigen Wegweiser der systematischen Grundeinteilung wird.

Wenn wir daher – nach einigen modifizierenden Grenzziehungen – das Grundgefüge des Systems auf die bisherigen, in den chemischen Systemen ange-

wandten Mineralklassen unter Anpassung an die soeben besprochenen Richtlinien aufbauen, ergibt sich die folgende Reihenfolge der Klassen: *I. Gediogene Elemente, II. Sulfide und verwandte Verbindungen, III. Oxyde, IV. Silikate, V. Phosphate und Arsenate, VI. Sulfate und verwandte Verbindungen, VII. Borate, Karbonate und Nitrate, VIII. Halogenide*. Folglich stehen an den beiden Endpunkten des Rückgrates des neuen Systems einerseits die elementaren metallischen Strukturen, andererseits die Haloidsalze extrem ionischer Bindung, beide mit isodesmischen Gittern. Dazwischen folgen

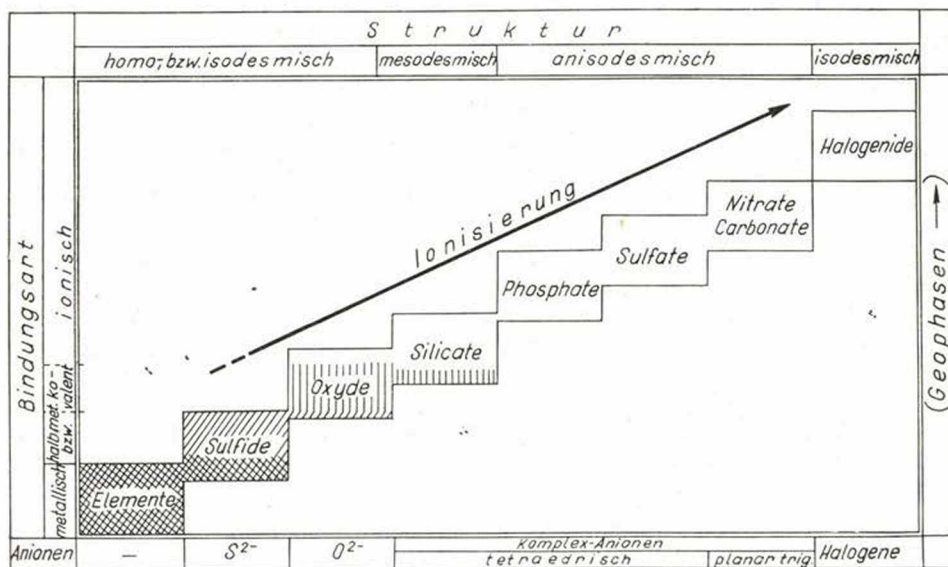


Fig. 1.

nach dem besprochenen Prinzip die Sulfide und Oxyde, dann nach der Reihenfolge zunehmender Ionisation die Klassen komplexer Anionen, SiO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>. (Endlich haben wir als IX. Klasse – in vollkommenem Einklang mit den obigen Ausführungen – die im Mineralreich vorkommenden organischen Verbindungen).

Auf unserer Abbildung (Fig. 1). bezweckt die stufenartige Reihenfolge der Klassen in erster Reihe die Darstellung der zunehmenden Ionisation und der davon abhängigen Veränderungen des Bindungstyps. Selbstredend kann diese Abhängigkeit nur annähernd angedeutet werden. Die Zeichnung dient eher nur als Übersichtsskizze zu den späteren Ausführungen.

#### 4. Die Einführung des Begriffes Volumquotient und seine Anwendung zur zahlenmässigen Erfassung der Bildungsfolge

Die exakte Deutung der Reihenfolge der Mineralausscheidungen, eins der Hauptprobleme der theoretischen Geochemie, ist trotz allem Fortschritt auf diesem Gebiet bislang noch nicht völlig gelöst. Die in der Natur vorkommenden (besonders die komplexeren) Verbindungen sind nicht nur gitterenergetisch



schwer zu erfassen, es ist auch die Klärung ihrer natürlichen Bildungsweise, das heisst, die Erkenntnis der verwickelten Wechselwirkungen, die im jeweiligen paragenetischen Komplex auftreten, zur Zeit noch mit Schwierigkeiten behaftet, sodass man die Gesetzmässigkeiten der Bildung nur annähernd (bzw. qualitativ) herauschälen kann. Die Erfahrung gibt besonders über die Ablaufsrichtung gewisser Reaktionen Auskunft. Wir wollen hier die Untersuchungen von Kapustinski, Fersman, Gruner, Ahrens usw. zitieren. Unter den ungarischen Forschern soll E. Szádeczky-Kardoss erwähnt werden, wer unter Erweiterung des Begriffs der Cartledge'schen Ionenpotentiale ein System von Atom-, Ion- und Verbindungspotentialen (18) zur Deutung der Stabilität und Bildungsfolge der Minerale schuf. Hieher gehört das weitere auch noch der Versuch von F. Leutwein und K. Doerffel. Die Berechnungsmethode von Kapustinski und Fersman umgestaltend erhielten diese Verfasser für gewisse Verbindungsreihen mit den thermodynamisch berechneten ziemlich gut vereinbare Ergebnisse.

In der Mehrzahl befassten sich diese Verfahren meistens mit heteropolaren Verbindungen, deren Gitterenergie sich mit der Bornschen Gleichung bzw. mit dem vermittelnden Verfahren von Born-Haber kontrollieren lässt. Auf Grund der vorgenommenen Berechnungen hat man auch versucht, die Bildungsfolgen von Erzparagenesen darzustellen und auch die Bowensche Reihe der magmatischen Hauptkristallisierung zu deuten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Grundlegung eines auf die ganze Kette der Geophasen gültigen und allgemein anwendbaren gitterenergetischen Anschauung sich in einem recht fortgeschrittenen Stadium befindet, und die theoretisch-geochemische Forschung nunmehr nur die quantitative Wertung der Einzelheiten als Aufgabe vor sich hat.

Wenn daher die Mineralsystematik bei ihrer Zielsetzung all das in Betracht zieht, sucht sie mit Berechtigung bei der Festlegung der Klassenfolge kristallchemische Kriterien anzuwenden.

Wir wollen nun unter Anwendung des genannten Anionenprinzips die Reihenfolge der systematischen Grundgliederung, sowie auch diejenige innerhalb der kleineren Kategorien kristallchemisch zahlenmässig begründen. Im Prinzip sollen nämlich in der Reihenfolge der Geophasen in Funktion der Anreicherung der Anionen auch die Gitterpunkt-(Atomkern-) Abstände zunehmen. Das kommt grob auch schon in den berechneten durchschnittlichen Wichten der Mineralklassen zum Ausdruck, indem parallel zur Anreicherung der Anionen der Einfluss der Metallionen in den Strukturen grösserer Raumansprüche sich allmählich verringert, und endlich in den extrem ionischen Nitrat- und Haloidklassen, wo bereits das Kation selber ein leichteres (und grösseres) Metall ist, die geringsten Durchschnittswichten auftreten. All das hat kristallchemisch zu bedeuten, dass das relative Molvolum der kristallinen Phase zunimmt, was von der Gittersymmetrie abhängig entweder eine kleinere Z-Zahl, oder verhältnismässig grosse Zellendimensionen zur Folge hat.

Dieser Zusammenhang kann aber auch mathematisch formuliert werden. Dazu gelangen wir durch die folgenden Schritte: wenn wir das Verhältnis des Zellenvolums zum Volum der in der Zelle befindlichen Atome bilden, so erhalten wir eine Zahl, die als ein Volumquotient angesprochen werden kann. Unser Volumquotient ist daher die Verhältniszahl des aus den Gitterkonstanten

berechneten Zellenvolums und des Gesamtvolums der als Kugel gedachten Atome, aus denen die Moleküle der Zahl  $Z$  bestehen.

$$Vq = \frac{a_0 \cdot b_0 \cdot c_0}{\sum r^3 \frac{4\pi}{3} Z} = \frac{3(a_0 b_0 c_0)}{\sum r^3 4\pi Z} \quad (1)$$

Ist jedoch die Zahl  $Z$  bekannt, so sind die Gitterkonstanten nicht einmal nötig, da doch

$$a_0 \cdot b_0 \cdot c_0 = Mv \cdot Z \quad (2)$$

(2) in (1) einsetzend erhalten wir

$$Vq = \frac{3 \cdot Mv \cdot Z}{\sum_n r^3 4\pi Z} \quad (3)$$

Wie ersichtlich, ist hier  $Z$  eliminiert. Es kann schon sogar auch die kubische Wertung weggelassen werden. Wir wissen, dass in einer kristallinen Phase das Molvolum ( $Mv$ ) durch die wohlbekannte Beziehung

$$Mv = \frac{G}{D \cdot N} \quad (4)$$

dargestellt wird. Hier ist  $G$  das Moleküllgewicht,  $D$  die Wichte und  $N$  die Loschmidt'sche Zahl.

Da das Molvolum eine einfache Kennzahl der durch die Atome effektiv ausgefüllten Raumes ist und gleichzeitig der Atomradius über die in  $\text{cm}^{-8}$  einheiten gemessenen Grösse des Atoms Auskunft gibt, können das Molvolum und die Atomradii als einfache Kennwerte verglichen werden. Ihre Vergleichung ergibt bezüglich der Raumausfüllungsverhältnisse der kristallinen Verbindung einen dem Ausdruck (3) analogen Quotient

$$Vq = \frac{Mv}{\sum_n r^3} \quad (5)$$

das heisst wir können anstatt der quantitativen und Verteilungsverhältnisse von der Elementarzelle beinhalteten Atome das Molvolum als eine Funktion des Moleküllgewichtes und der mit Loschmidtschen Zahl multiplizierten Wichte anwenden. Dieser Wert ist notwendigerweise ein empfindlicher Kennwert der Veränderungen in der Raumerfüllung. Wenn wir ihn mit der Radiensumme der in der chemischen Formel stehenden Atome vergleichen, so erhalten wir Verhältniszahlen, die für alle kristalline Verbindungen von der gleichen Grössenordnung, d. h. vergleichbar sind. Als Bezeichnung der Verhältniszahl wählen wir die Anfangsbuchstaben des Wortes Volumquotient,  $Vq$ .

Die Einführung der Zahl  $Vq$  als Kennwert ist in der Kennzeichnung der Ionisierung der Verbindungsgruppen von Nutzen. Wird nämlich das Gitter zum Nachteil der Metallionen (bzw. unter Abnahme ihrer Abmessungen)



immer mehr durch die leichteren und grösseren Anionen ausgefüllt, so muss das in einem verhältnismässig grösseren Molvolum und folglich in der Zunahme des Volumquotienten zum Ausdruck kommen.

Da in den natürlichen Verbindungen nicht nur ionische Bindungsarten vorkommen, wurde per analogiam ein Versuch gemacht zur Berechnung von Strukturen, in welchen kovalent- oder metallische Bindungsformen vorwiegen. Die Regelmässigkeit kommt auch hier zur Geltung, da die Strukturen mit schweren Atomen notwendigerweise verhältnismässig kleine Mv haben, was mit den nicht-ionischen (kovalenten oder metallischen) Radien berechnet kleine Quotientenwerte ergibt. Falls wir dann bei Verbindungsreihen, die wohlbekannt gemischte (bzw. übergangsartige) Bindungsverhältnisse darstellen beide Wertungen (ionisch =  $Vq'$  und atomisch =  $Vq''$ ) angeben, so zeigen beide eindeutig die gleiche Reihenfolge. Das wird dann durch die Mittelwerte, die die tatsächlichen Umstände noch besser ausdrücken, noch einleuchtenden dargestellt. Es ist zu erwarten, dass sich die derart gewonnenen Ergebnisse zu einer Angabenreihe zusammenfügen, die sich zur Deutung einer Zahl von weiteren empirischen Zusammenhängen eignet.

Die Tabelle der durch die beschriebene Berechnungsmethode erhaltenen Werte für genetisch kennzeichnende oder wichtige Verbindungsreihen ist beigelegt.

Tabelle

|   | D     | Mv     | $\frac{n}{\sum r}$ |      | Vq   |      | Mittelw. |
|---|-------|--------|--------------------|------|------|------|----------|
|   |       |        | ion.               | kov. | Vq'  | Vq'' |          |
| Diamant, C .....                                  | 3,52  | 5,66   | —                  | 0,77 | —    | 7,3  | —        |
| Schreibersit, Fe <sub>3</sub> P .....             | 7,2   | 45,85  | —                  | 5,02 | —    | 9,1  | —        |
| Cohenit, Fe <sub>3</sub> C .....                  | 7,2   | 41,47  | —                  | 4,49 | —    | 9,2  | —        |
| Eisen, Fe .....                                   | 7,8   | 11,87  | —                  | 1,24 | —    | 9,6  | —        |
| Platin, Pt .....                                  | 21,5  | 15,08  | —                  | 1,38 | —    | 10,8 | —        |
| Gold, Au .....                                    | 19,3  | 16,97  | —                  | 1,44 | —    | 11,8 | —        |
| Pyrit, FeS <sub>2</sub> .....                     | 4,95  | 40,25  | 2,88               | 2,32 | 11,4 | 12,3 | 11,8     |
| Pyrrhotin, FeS .....                              | 4,6   | 31,73  | 2,57               | 2,28 | 12,3 | 13,9 | 13,1     |
| Pentlandit, (Fe,Ni)S .....                        | 4,6   | 32,21  | 2,55               | 2,28 | 12,6 | 14,1 | 13,4     |
| Chalkopyrit, CuFeS <sub>2</sub> .....             | 4,2   | 72,54  | 5,14               | 4,60 | 14,1 | 15,8 | 14,9     |
| Sphalerit, ZnS .....                              | 4,1   | 39,61  | 2,57               | 2,37 | 15,4 | 16,7 | 16,1     |
| Galenit, PbS .....                                | 7,4   | 53,77  | 3,06               | 2,79 | 17,6 | 19,3 | 18,4     |
| Antimonit, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....   | 4,65  | 121,32 | 7,02               | 6,02 | 17,2 | 20,1 | 18,7     |
| Auripigment, As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ..... | 3,48  | 117,13 | 6,60               | 5,62 | 17,7 | 20,8 | 19,3     |
| Kermesit, Sb <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O .....  | 4,5   | 119,42 | 6,60               | 5,58 | 18,1 | 21,4 | 19,7     |
| Spinell, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....   | 3,8   | 62,13  | 7,20               | 6,86 | 8,6  | 9,1  | 8,8      |
| Ilmenit, FeTiO <sub>3</sub> .....                 | 4,7   | 53,62  | 6,07               | 4,50 | 8,8  | 11,9 | 10,3     |
| Rutil, TiO <sub>2</sub> .....                     | 4,2   | 31,71  | 3,28               | 2,65 | 9,7  | 11,9 | 10,8     |
| Magnetit, FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....  | 5,2   | 73,97  | 7,45               | 6,12 | 9,9  | 12,1 | 11,0     |
| Chromit, FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....   | 5,0   | 74,37  | 7,39               | 6,14 | 10,1 | 12,1 | 11,1     |
| Kassiterit, SnO <sub>2</sub> .....                | 6,9   | 36,31  | 3,38               | 2,60 | 10,7 | 14,0 | 12,3     |
| Quarz, SiO <sub>2</sub> .....                     | 2,655 | 37,58  | 3,03               | 2,37 | 12,4 | 15,8 | 14,1     |
| Arsenolit, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 3,7   | 88,70  | 5,34               | 4,30 | 16,6 | 20,6 | 18,6     |

|  | D    | Mv     | $\frac{n}{\Sigma r}$ |       | Vq   |      | Mittelw. |
|--|------|--------|----------------------|-------|------|------|----------|
|  |      |        | ion.                 | kov.  | Vq'  | Vq'' |          |
| Diaspor, $\text{AlO}(\text{OH})$ .....   | 3,3  | 30,29  | 3,22                 | 2,63  | 9,4  | 11,5 | 10,4     |
| Manganit, $\text{MnO}(\text{OH})$ .....  | 4,25 | 34,48  | 3,35                 | 2,38  | 10,3 | 14,5 | 12,4     |
| Brucit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .....   | 2,4  | 40,50  | 3,44                 | 2,80  | 11,8 | 14,5 | 13,1     |
| Hydrargillit, $\text{Al}(\text{OH})_3$ .....   | 2,3  | 56,51  | 4,56                 | 3,23  | 12,4 | 17,5 | 14,9     |
| Goethit, $\text{FeO}(\text{OH})$ .....   | 3,5  | 42,11  | 3,32                 | 2,44  | 12,7 | 17,3 | 15,0     |
| Sassolin, $\text{B}(\text{OH})_3$ .....  | 1,5  | 68,69  | 4,19                 | 2,77  | 16,4 | 24,8 | 20,6     |
| Zirkon, $\text{ZrSiO}_4$ .....   | 4,7  | 64,76  | 6,54                 | 6,13  | 10,1 | 10,8 | 10,4     |
| Olivin, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .....  | 3,2  | 73,28  | 7,23                 | 6,77  | 10,1 | 10,8 | 10,5     |
| Enstatit, $\text{Mg}_2\text{SiO}_6$ .....  | 3,1  | 107,93 | 10,26                | 9,14  | 10,2 | 11,8 | 11,1     |
| Hipersten, $\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$ .....   | 3,48 | 111,14 | 10,31                | 8,78  | 10,4 | 12,6 | 11,7     |
| Ferroedenit, $\text{NaCa}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{AlO}_{22}$<br>(OH) <sub>2</sub> ..... | 3,42 | 481,45 | 42,25                | 36,92 | 11,4 | 13,0 | 12,2     |
| Muskowit, $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ..                  | 2,87 | 231,50 | 20,07                | 17,31 | 11,5 | 13,4 | 12,4     |
| Biotit, $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ..          | 3,2  | 250,13 | 21,37                | 18,53 | 11,7 | 13,5 | 12,6     |
| Anorthit, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .....   | 2,76 | 167,55 | 13,54                | 11,96 | 12,4 | 14,0 | 13,2     |
| Albit, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .....   | 2,61 | 166,97 | 13,28                | 11,60 | 12,6 | 14,4 | 13,5     |
| Orthoklas, $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ .....  | 2,57 | 179,51 | 13,63                | 12,05 | 13,2 | 14,9 | 14,0     |
| Apatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .....   | 3,18 | 266,84 | 20,16                |       | 13,2 |      |          |
| Apatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\cdot\text{OH}$ .....                                     | 3,10 | 271,53 | 20,46                |       | 13,3 |      |          |
| Anhydrit, $\text{CaSO}_4$ .....  | 2,93 | 77,35  | 5,96                 |       | 13,9 |      |          |
| Kalkspat, $\text{CaCO}_3$ .....  | 2,71 | 61,40  | 4,39                 |       | 13,9 |      |          |
| Baryt, $\text{BaSO}_4$ .....   | 4,49 | 86,40  | 5,93                 |       | 14,6 |      |          |
| Nitratin, $\text{NaNO}_3$ .....  | 2,25 | 62,95  | 4,27                 |       | 14,7 |      |          |
| Kalisalpeter, $\text{KNO}_3$ .....   | 2,00 | 80,23  | 4,62                 |       | 17,3 |      |          |
| Kochsalz, $\text{NaCl}$ .....  | 2,15 | 45,30  | 2,79                 |       | 16,2 |      |          |
| Sylvin, $\text{KCl}$ .....   | 1,95 | 63,71  | 3,14                 |       | 20,3 |      |          |

Es geht hervor, dass die eindeutige Abstufung der Quotienten von den Gittertypen und Strukturformen unabhängig ist. So kommen darin nicht nur die Stufen der Ionisation, sondern natürlich auch die genetischen Regelmässigkeiten zur Geltung: die Vq-Werte können daher als Grundlage einer auf komplexen Prinzipien beruhenden Systematik dienen.

In der Berechnung der Angabenreihe habe ich aus den als am verlässlichsten beurteilten Literaturangaben die Wichten von Mineralien ausgewählt, deren Zusammensetzung der chemischen Formel entsprach oder davon möglichst wenig abwich. Im Falle von Mischkristallen habe ich, wenn nötig, Interpolationen ausgeführt. Die Ionenradii stammen aus den Tabellen von Goldschmidt und Pauling.

In meinen Berechnungen war ich nur auf die Effekte I. Ordnung mit Rücksicht. Ich habe bewusst alle Abänderungen ausser Acht gelassen, die infolge der verschiedenen Gitterkoordinationen in den Radienwerten entstehen. Auch die etwaigen Veränderungen der Abmessungen als Folge der Atompolarisation und des Gittertyps konnten vernachlässigt werden. Die Ergebnisse sind nämlich auch schon in ihrer gegenwärtigen Form von hinreichender



Beweiskraft und, wie ich in einem folgenden Aufsatz (II.) darlegen möchte, können mit dem neuen Kennwert die funktionellen Zusammenhänge zwischen Struktur, Bindungsart und Entstehungsverhältnissen recht gut ausgedrückt werden.

# LITERATUR

1. Angel, F. - Scharizer, R.: Grundriss der Mineralparagenese. *Wien*, 1932.
2. Betehtin, A. G.: Lehrb. d. Mineralogie, *Berlin*, 1953. (Kurs Mineralogii, *Moskva*, 1951).
3. Dana, James D.: A System of Mineralogy. 3. Ed. *New York*, 1850. 4. Ed. *London*, 1855.
4. Dana, E. Salisbury: Descriptive Mineralogy (A System of Min.) 5. Ed. 1868, 6. Ed. *New York*, 1892.
5. De Lapparent, A.: Cours de Mineralogie, *Paris*, 1884.
6. Groth, P. - Mieleitner, K.: Mineralogische Tabellen, *München*, 1921.
7. Grigorjew, D. P. - Smolianinow, N. A.: Zapiski. II. *Moszkva*, 1954.
8. Kostow, I.: Bemerkungen zur rationellen Classifizierung der Mineralien. (Russisch) Zapiski, II. *Moskva - Leningrad*, 1954.
9. Leutwein, F. u. Doerffel, K.: Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie. *Geologie*, 1956.
10. Linck, G. - Jung, H.: Grundriss der Mineralogie und Petrographie, *Jena*, 1935. - 2. Aufl. 1954.
11. Machatschki, F.: Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage. *Wien*, 1953.
12. Palache, Ch. - Berman, H. - Frondel, C.: Dana's System of Mineralogy. *New York*, 1946., 1949.
13. Ramdohr, P.: Klockman's Lehrb. der Mineralogie. 14. Aufl. *Stuttgart*, 1954.
14. Schmidt, W. - Baier, E.: Lehrbuch d. Mineralogie, *Berlin*, 1935.
15. Schneiderhöhn, H.: Neuere Forschungen zur theoretischen Lagerstättenkunde. *N. Jahrb. Monatshefte*. 8. 1956.
16. Strunz, H.: Mineralogische Tabellen, *Leipzig*, 1-3. Aufl. 1941. 1957.
17. Szádeczky - K., E.: Über zwei neue Wertigkeitsregeln der Geochemie und die geochem. Gruppierung der Elemente. *Acta Geol.* I. 1952.
18. Szádeczky - K., E.: Verbindungspotential und seine Beziehung zum Schmelzpunkt und zur Härte. *Acta Geol.* III. 1955.
19. Sztrókay, K. I.: On an up-to-date modification of the concept of mineralspecies. *Annales Univ. Sci. Budapestiensis Sectio Geol.* III. 1959.
20. Winchell, N. H. and Winchell, A. N.: Elements of Optical Mineralogy. *New York*, 1949. Part II. Description of Minerals.